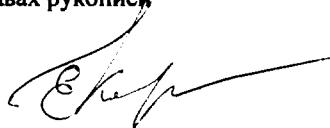


0- 786856

На правах рукописи



КОРОБОВА ЕКАТЕРИНА АЛЕКСЕЕВНА

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.08 – ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре химии и технологии элементоорганических соединений
им. К.А. Андрианова Московской государственной академии тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор
Кирилин Алексей Дмитриевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Копылов Виктор Михайлович
Кандидат химических наук,
Старший научный сотрудник
Гетманова Елена Васильевна

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000583319

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится «___» _____ 2011 г. в 11 часов на заседании

Диссертационного совета Д.217.033.01 при Государственном научном центре Россий-
ской Федерации «Государственном ордена Трудового Красного Знамени Научно-
Исследовательском Институте Химии и Технологии Элементоорганических Соеди-
нений» по адресу: 111123, Москва, ш. Энтузиастов, 38, ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС.

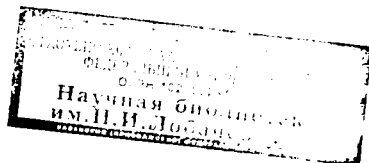
Автореферат разослан «___» _____ 2010 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 217.033.01

При ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»,

кандидат химических наук



Г.Б. Сахаровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Карбофункциональные азотсодержащие кремнийорганические соединения общей формулы $(RO)_3Si(CH_2)_n(X)_mY$ являются перспективным классом соединений кремния, которые находят широкое применение в науке и технике. Именно благодаря ценным прикладным свойствам многие из этих продуктов уже выпускаются в промышленном масштабе.

В зависимости от местонахождения функциональной группы (Y), содержащей атом азота, по отношению к атому кремния, карбофункциональные кремнийорганические соединения подразделяются на α -, β - и γ -производные.

α -Производные общей формулы $(RO)_3SiCH_2Y$ являются отвердителями ряда полимеров, используются в качестве стабилизаторов полиолефинов и связующих для стеклопластиков, а так же как модификаторы кремнийорганических лаков. Кроме того, с их помощью получают производные 2,5-дисилапиперазина и гетероциклические соединения с карбаматными фрагментами.

β -Производные $(RO)_3Si(CH_2)_2Y$ обладают повышенной реакционной способностью, склонностью к β -элиминированию, биологической активностью и как следствие, - малым количеством публикаций о них вообще.

γ -Производные общей формулы $(RO)_3Si(CH_2)_3Y$ и их аналоги типа $(RO)_3Si(CH_2)_n(X)_mY$, например, $(RO)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ используются в качестве аппретов стекловолокна и стеклопластиков, модификаторов резин, вулканизирующих агентов силиконовых каучуков и эпоксидных смол. Кроме того, их используют в гальваностегии, при создании маслостойких защитных покрытий, препятствующих проникновению газов, соединений, повышающих адгезию и исходного сырья в синтезе изоцианатов.

Применение азотсодержащих карбофункциональных кремнийорганических соединений приводит, как правило, к повышению эксплуатационных свойств создаваемых материалов - маслбензостойкости, влагостойкости и прочности. Большое количество патентов, в основном иностранных, указывает так же на постоянный интерес зарубежных фирм к этим продуктам.

Ранее реакционная способность этих соединений, влияние природы заместителей при атомах азота и кремния на строение получаемых продуктов, изучались научными школами В.Д. Шелудякова, В.П. Козюкова и Ю.И. Баукова.

Настоящая работа является логическим продолжением этих исследований применительно к наиболее широко используемым в настоящее время карбофункциональным азотсодержащим кремнийорганическим соединениям (их γ -производным).

Актуальность решаемых задач обусловлена еще и тем, что есть основания полагать, что на основе этих соединений могут быть созданы новые продукты, а так же расширены области прикладного использования. В этом кон-

тексте следует отметить возрастающий интерес к химической природе и практической значимости этих соединений.

Целью работы является – Синтез и превращения карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- изучение реакций силилирования, переаминирования, десилилирования, ацилирования и перэтерификации;
- разработка методов синтеза линейных и гетероциклических продуктов;
- изучение физико-химических свойств вновь полученных соединений, в том числе и с помощью методов компьютерной химии;
- выбор оптимальных условий синтеза ценных в прикладном плане продуктов;
- проведение реакций синтезированных продуктов с 1,3 – диоксо–1,3– дигидро – 2 – бензофуран – 5 – карбоновой кислотой [тримелитовым ангидридом].

Научная новизна полученных результатов, заключается в разработке методов синтеза линейных и гетероциклических соединений, содержащих аminosилильную-, карбаматную-, мочевиновую- и семикарбазидную группировки.

Изучены превращения карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений, что позволило:

- получить ранее неизвестные линейные и гетероциклические продукты;
- установить, что взаимодействие 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисил)пропил]амин с гексаметилдисилазаном, триметилсилиловым эфиром диэтилкарбаминовой кислоты и триметилсилилизоцианатом протекает через стадию внутри- или межмолекулярного десилилирования, а сам характер этого процесса определяется типом функциональной группы, находящейся при атоме азота;
- обнаружить существование амидо-изоамидной таутомерии с участием триметилсилильной группы для ряда синтезированных соединений;
- предложить схему протекания процесса получения клеевых компонентов на основе синтезированных азотсодержащих карбофункциональных кремнийорганических соединений и 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензофуран-5-карбоновой кислоты;
- установить с помощью методов компьютерной химии направление протекания реакции переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисил)пропил]амином.

Практическая значимость работы заключается:

- в разработке эффективных препаративных методов синтеза:

гетероциклических соединений, содержащих атомы кремния и азота в цикле; мочевины, у которых кремний одновременно находится в карбоположении и непосредственно при атоме азота; ранее неизвестных семикарбазидов.

- в возможности использования разработанных методов синтеза карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений на практике.
- в обнаружении новых силилирующих реагентов.
- в успешной отработке условий проведения реакций перэтерификации 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминоэтил)-N,3-(триметоксисилил)пропил]амин метил- и этилцеллозольвами, что позволило изучить возможность использования выделенных продуктов в синтезе компонентов клеев.

Публикации и апробация работы.

По результатам исследования опубликовано шесть статей в научных журналах, входящих в перечень научных изданий, рекомендуемых ВАК РФ, а так же восемь тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 22 таблицы и 7 рисунков и содержит разделы: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы, содержащий 216 ссылок.

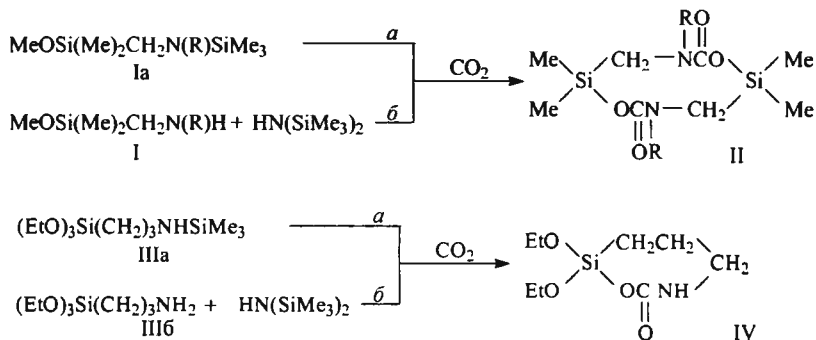
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во **ВВЕДЕНИИ** приведена характеристика карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений и дано обоснование актуальности диссертационной работы и сформулирована ее цель.

Глава I. Литературный обзор. В данном разделе сделан анализ современного состояния методов синтеза, свойств и областей прикладного использования алкоксисиланов и карбаминосиланов.

Глава II. Обсуждение полученных результатов.

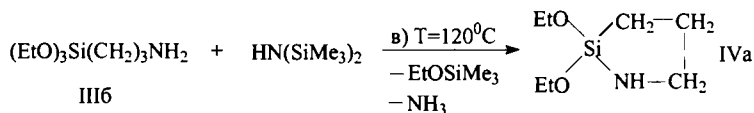
Ранее было показано, что алкоксиметил- (Ia, Ib) и алкоксипропиламиносиланы (IIIa, IIIб) образуют гетероциклические соединения (II и IV) в результате реакций карбоксилирования (a) и N-силоксикарбонилирования (б).



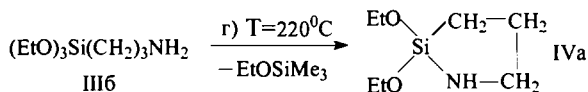
С целью синтеза новых гетероциклических и линейных соединений такого типа, имеющих высокореакционные фрагменты $RO-Si$ и $CH_2N(R')-H$, удобные для создания новых связей азот – углерод, азот – кремний, кремний – кислород, нами изучено поведение доступных 3-аминопропилтриэтоксисилана (IIIб) и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (Va).

Установлено, что и с помощью карбаминосиланов (IIIб и Va) можно простыми и удобными способами получать гетероциклические продукты, используя реакции силилирования и переаминирования.

Так, например, силилирование соединения (IIIб) гексаметилдисилазаном приводит к 2,2-диэтоксид-1,2-азасилолидину (IVa).



О возможности образования 2,2-диэтоксид-1,2-азасилолидину (IVa) путем длительного нагревания 3-аминопропилтриэтоксисилана (IIIб) сообщалось ранее¹.

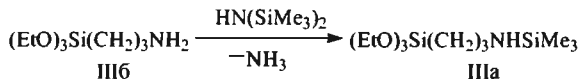


Синтез соединения (IVa) и выделение этокситриметилсилана, позволяют сделать предположение о существовании двух схем протекания процесса.

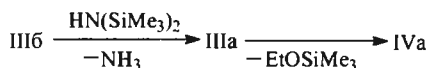
По первой, сначала, в результате внутримолекулярной конденсации образуется гетероцикл (IVa) – реакция (г). Затем, выделяющийся этанол силилируется гексаметилдисилазаном.

1. Чернышев, Е.А. Аминопропилтриэтоксисилан / Е.А. Чернышев, З.В. Белякова, Л.К. Князева. – М.: НИИТЭХИМ. – 1985. – 32с.

Процесс может протекать и по другому пути - через стадию синтеза N-[3-(триэтоксисилил)пропил]-N-(триметилсилил)амин (IIIa).

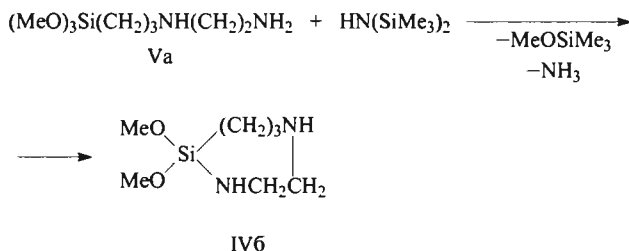


Однако данный продукт является нестабильным соединением, склонным к внутримолекулярному десилилированию, приводящему в условиях реакции практически к количественному выходу гетероцикла (IVa).



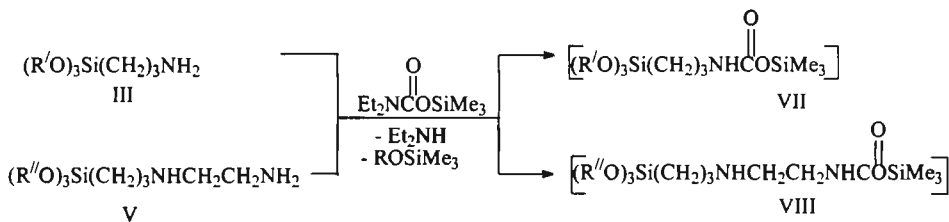
Учитывая то, что реакция (в) протекает быстрее и при более низкой температуре (120 °C), предпочтение, по-видимому, следует отдать последней схеме (IIIб → IIIa → IVa).

Использование в процессе N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (Va) не меняет его направленности, - реакция так же протекает через стадию образования нестабильного продукта и его последующего внутримолекулярного десилилирования.

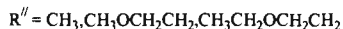
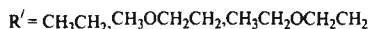
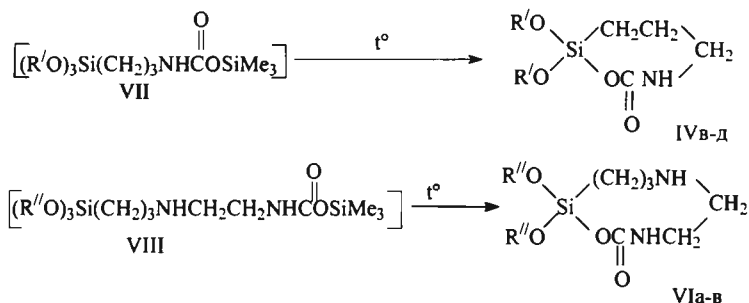


С помощью реакции переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты 3-аминопропилтриэтоксисилоном (IIIб) был получен 1,1-диэтокси-1-сила-2-окса-4-азациклопептан-3-он (IVв), а N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амином (Va) – 2,2-диметокси-1,6,9,2-оксадиазасиликан-10-он (VIa).

Образование гетероциклов и выделение в ходе реакции помимо диэтиламина еще и алкокситриметилсилана указывает на то, что и в данном случае процесс протекает через стадию синтеза O-силалкарбаматов (VII и VIII).



Соединения (VII и VIII), по-видимому, являются нестабильными продуктами и в условиях процесса легко подвергаются внутримолекулярному десилированию, приводящему к образованию гетероциклов (IVв-д и VIа-в).



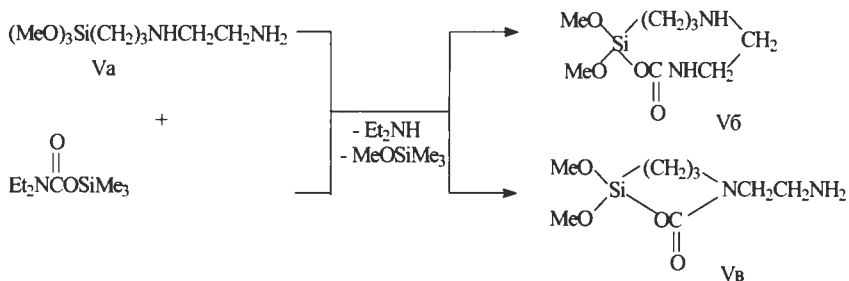
Подтверждением синтеза именно этих гетероциклических соединений служат несколько фактов.

Первый из них – наличие в продуктах реакции алкокситриметилсилана и диэтиламина.

Второй – данные элементного анализа, ИК- и ЯМР 1H – спектров.

И, наконец, полное совпадение всех параметров у гетероцикла (IVв), при $R=Et$, с литературными данными, а также известная склонность диамина (Va) к циклообразованию.

Следует отметить, что наличие двух атомов азота в молекуле карбаминсилана (Va) предполагает возможность образования в данной реакции и двух O-силилкарбаматов (Vб и Vв).



На первый взгляд казалось, что процесс должен идти по NH-группе, поскольку возможность протекания реакции переаминирования во многом определяется нуклеофильностью атома азота.

С другой стороны, известно, что N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (Va) с органогалогенидами, альдегидами и сероуглеродом реагирует по NH_2 , что согласуется с полученными нами данными.

С целью выяснения причины столь необычного поведения данного карбаминосилана в известных реакциях были проведены исследования методами компьютерной химии.

Построение и предварительную оптимизацию молекул осуществляли в рамках программного комплекса HyperChem 6,0 в приближении методов молекулярной механики с использованием силового поля ММ+ и полуэмпирического метода РМ3. Этот метод позволил найти начальные геометрические параметры молекул, необходимые для применения в дальнейших расчетах программного комплекса Gaussian 09 (табл. 1).

Таблица 1 - Полная энергия и термодинамические параметры N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин [B3LYP/6-31G(d,p)]

НАИМЕНОВАНИЕ	ЗНАЧЕНИЕ
Полная энергия молекулы	$E_{\text{HF}} = -942.8964489$ а.е.
Энтальпия	$H = -942.559511$ а.е.
Свободная энергия	$G = -942.635515$ а.е.
Энтропия	$S = 159.963$ кал/мольК

Как видно (рис. 1) из пространственной структуры граничных орбиталей (B3LYP/6-31G(d,p)), ВЗМО локализована в области атомов азота, причем у атома N(11) концентрация электронной плотности выше, чем у атома N(14).

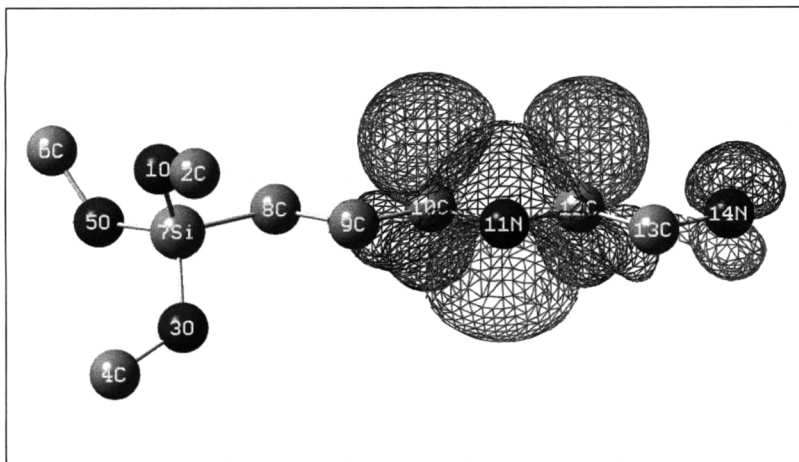


Рисунок 1 - Пространственная структура V3MO

То есть, исходя из электронной структуры молекулы, можно заключить, что электрофильная атака будет в первую очередь направлена на атом N(11).

Однако для окончательного вывода о направлении протекания процесса необходимо провести оценку потенциальных барьеров реакции и произвести поиск переходных состояний.

На рис. 2, 3 и 4 представлены молекулярные структуры четырех- и шестичленных переходных состояний.

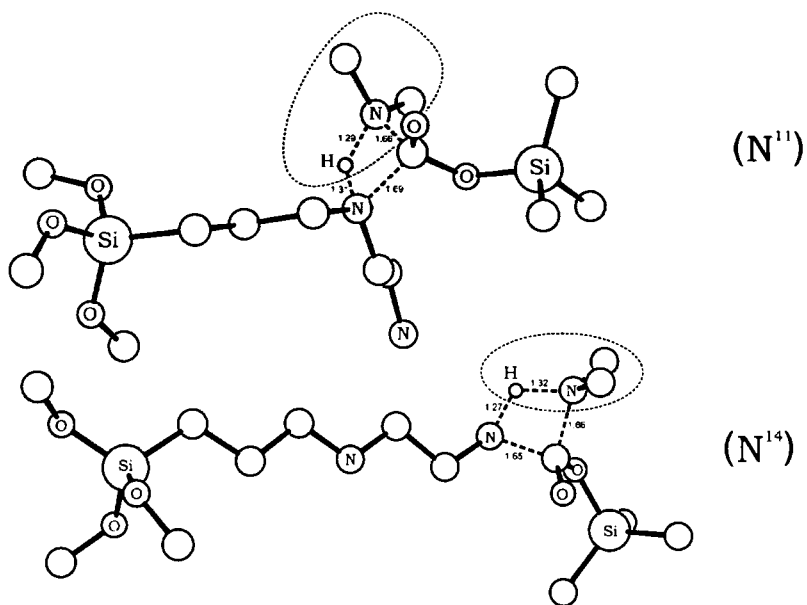


Рисунок 2 - Молекулярные структуры четырехчленных переходных состояний B3LYP/6-31G(d,p)

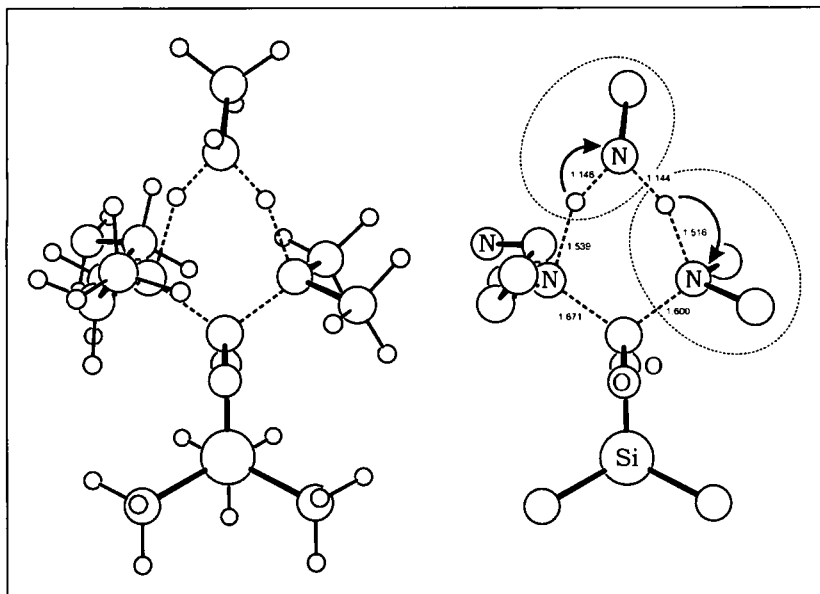


Рисунок 3 - Молекулярная структура шестичленного переходного состояния для реакции в положение N(11) (B3LYP/6-31G(d,p)); слева – со всеми атомами водорода; справа – только с атомами водорода, участвующими в образовании реакционного узла переходного состояния

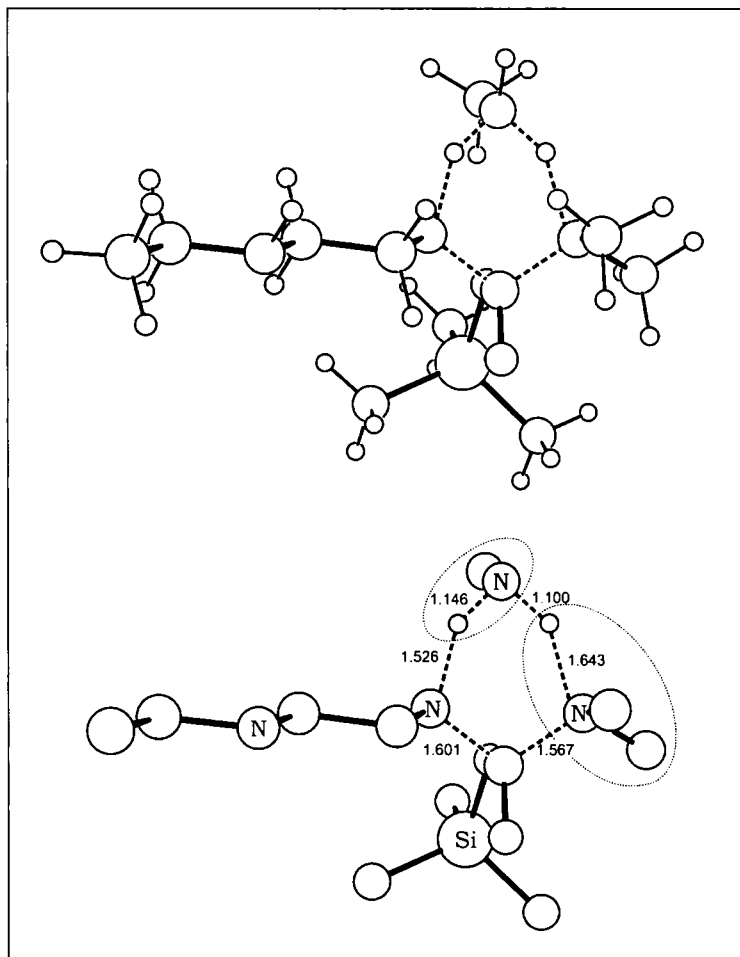


Рисунок 4 - Молекулярная структура шестичленного переходного состояния для реакции в положение N(14) (B3LYP/6-31G(d,p)); сверху – со всеми атомами водорода; снизу – только с атомами водорода, участвующими в образовании реакционного узла переходного состояния

Из анализа полученных результатов, представленных в таблице 2 видно, что самый низкий потенциальный барьер при расчете из энтальпии соответствует шестичленному переходному состоянию и положению атома азота N(14).

Таблица 2 - Значения потенциальных барьеров реакции переаминирования с участием молекулы $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^{(11)}\text{H}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^{(14)}\text{H}_2$ (I); B3LYP/6-31G(d,p)

Переходное состояние Δ , ккал/моль	Четырехчленное		Шестичленное	
	N(11)	N(14)	N(11)	N(14)
$\Delta\text{H}^\#$	46,0	42,7	43,1	30,2
$\Delta\text{G}^\#$	61,2	55,5	69,1	55,5

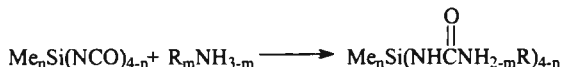
Адекватно же оценить изменение энтропии, а соответственно и энергии Гиббса мы можем только при учете молекулярного окружения. Значения потенциальных барьеров реакции с учетом ассоциации исходных молекул представлены в таблице 3. Из полученных результатов следует, что в целом картина распределения барьеров по типам переходных состояний при учете ассоциации молекул **осталась прежней**: самым низким барьером является барьер для шестичленного переходного состояния в положение N (14) – первичный атом азота.

Таблица 3 - Значения потенциальных барьеров реакции переаминирования с учетом ассоциации исходных молекул. B3LYP/6-31G(d,p)

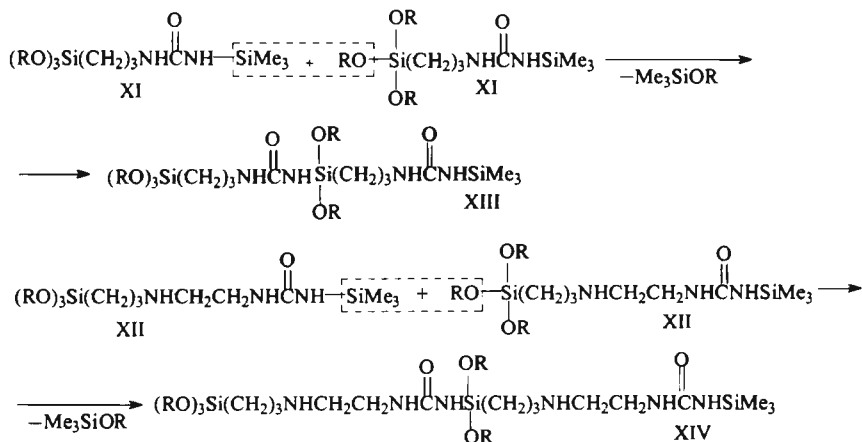
Переходное состояние Δ , ккал/моль	Четырехчленное		Шестичленное	
	N(11)	N(14)	N(11)	N(14)
$\Delta\text{H}^\#$	+46.8	+43.5	+50.4	+37.5
$\Delta\text{G}^\#$	+53.1	+47.4	+61.3	+47.6

Таким образом следует заключить, что процесс будет протекать по концевой NH_2 -группе. Отсутствие же реакции по NH -группе, по-видимому, можно объяснить стерическими факторами самой молекулы.

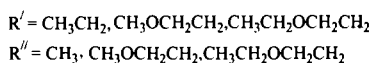
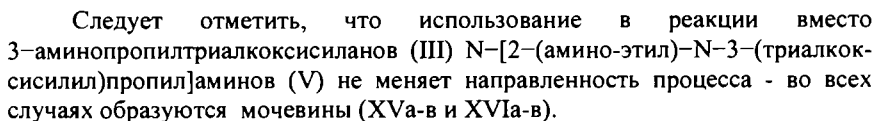
Известно, что амины легко взаимодействуют с изоцианатами. Это позволяет синтезировать N-силилзамещенные мочевины.


$$\begin{array}{ccc}
 \text{(RO)}_3\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{NH}_2 & & \text{(RO)}_3\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{NHC(=O)NHSiMe}_3 \\
 \text{III} & \xrightarrow{\text{Me}_3\text{SiNCO}} & \text{XI} \\
 \text{(RO)}_3\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 & & \text{(RO)}_3\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC(=O)NHSiMe}_3 \\
 \text{V} & & \text{XII}
 \end{array}$$

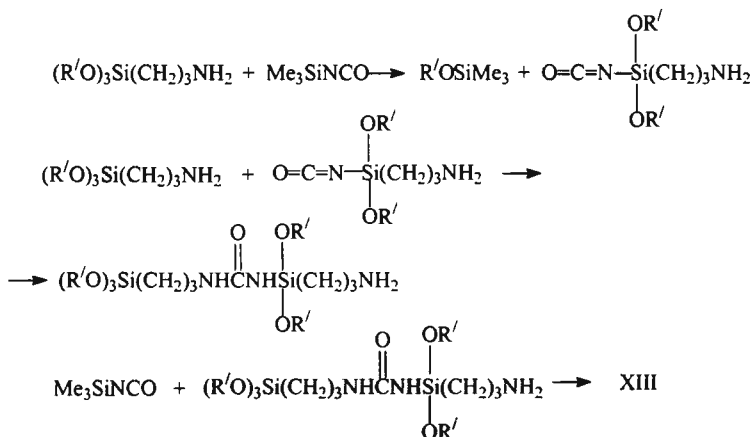
Выделение в ходе реакции алкокситриметилсилана указывает на то, что процесс, безусловно, протекает через стадию получения триметилсилилпроизводных мочевины (XI и XII), а одновременное наличие в молекуле N-триметилсилильной и алкоксильной группировок может приводить к десилированию, в данном случае, как оказалось, к межмолекулярному.



Образование же кратной C=N связи в молекулах и служит, по-видимому, препятствием для протекания внутримолекулярного десилилирования.



Процесс может протекать и через обменную реакцию:

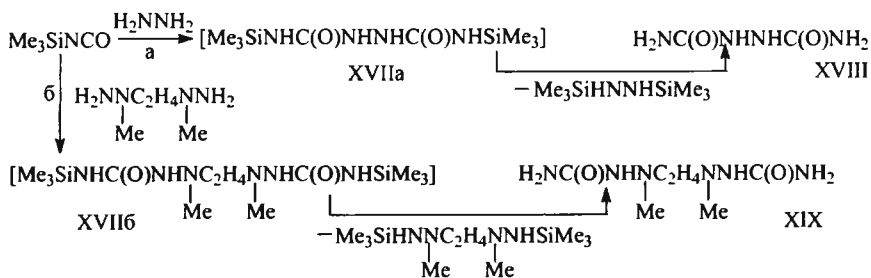


Мочевины (XVa-в и XVIa-в) не кристаллизуются и не перегоняются без разложения. По данным элементного анализа, результатам определения молекулярной массы методом криоскопии, строение соединений (XVa-в и XVIa-в) соответствует представленным формулам. В спектрах ЯМР 1H соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов структурных групп близко к теоретическому. ИК-спектры этих продуктов содержат полосы поглощения C=O связи в области 1640-1620 cm^{-1} и C=N связи в области 1560-1530 cm^{-1} .

Таким образом, характер десиления в рассматриваемых процессах определяется, по-видимому, типом функциональной группы, находящейся при атоме азота: *наличие карбаматной группы* приводит к внутримолекулярному десилению (О-силилкарбаматы VII и VIII), а *амид – изоамидной* – к межмолекулярному десилению (триметилсилилпроизводные мочевины XI и XII).

Используя в данной реакции другие азотсодержащие соединения, также имеющие концевые NH_2 - группы – гидразин или дигидразин, мы надеялись, как и в случае аминов и диаминов, получить триметилсилилпроизводные семикарбазида (XVIIa и XVIIб) или полисемикарбазида.

Однако во всех случаях были выделены лишь органические соединения – 1,2-гидразиндикарбоксамид (XVIII) и 2-{2-[2-(аминокарбонил)-1-метилгидразино]этил}-2-метил-1-гидразинкарбоксамид (XIX).



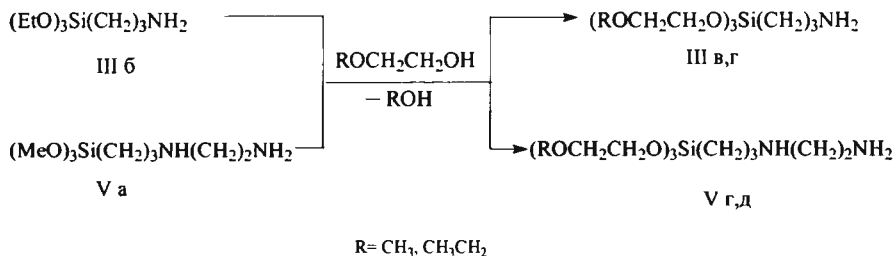
Получение семикарбазидов (XVIII и XIX) указывает на то, что и в данном случае процесс протекает через образование триметилсилилпроизводных соединений (XVIIa и XVIIб), которые подобно кремнийорганическим мочевинам, обладают высокой силилирующей активностью. Это приводит к тому, что они силилируют: в случае реакции *a* – гидразин, а в случае реакции *б* – дигидразин.

Проводя исследования по второму реакционному центру изучаемых продуктов (III и V) - *RO-Si*, мы пытались, прежде всего, изучить те свойства, которые открывали бы новые возможности использования этих соединений, как в синтезе неизвестных ранее продуктов, так и в прикладном плане.

Сначала было изучено поведение этих карбаминосиланов в реакции перэтерификации метил – и этилцеллозольвами.

Использование именно этих соединений было продиктовано, прежде всего, прикладной направленностью синтезируемых продуктов, поскольку предполагалось, что введение объемного заместителя (*ROCH₂CH₂-*, где *R=Me, Et*) в состав карбаминосилана позволит в дальнейшем получать вещества, обладающие повышенной способностью к растворению ангидридов кислот - исходного сырья в синтезе компонентов клеев.

Оказалось, что взаимодействие соединений (IIIб и Va) с метил- и этилцеллозольвами протекает без каких-либо отклонений от аналогичных процессов, что приводит к образованию карбаминосиланов (IIIв,г и Vг,д).



Время реакции составляло 1-3 часа, а выход целевых продуктов достигал 93-99% (табл. 4).

Таблица 4 - Оптимальные условия проведения процесса переестерификации карбаминосиланов IIIб и Va

Загружено, моль				Выход целевого продукта, шифр, %	Условия проведения процесса		
Z-6011	Z-6020	ЭЦ	МЦ		T _{куба} , °C	T _{пара} , °C	Время, ч
1			4.00	IIIв, 93.5	120-150	70-80	3.5
1		3.38		IIIг, 98.3	120-168	70-80	3.2
	1		3.55	Vг, 93.1	108-148	67-77	1.55
	1	3.48		Vд, 93.8	120-185	65-72	1.15

ПРИМЕЧАНИЕ:

Z-6011- 3-аминопропилтриэтоксисилан

Z-6020 - N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин

ЭЦ - этилцеллозольв

МЦ - метилцеллозольв

Успешное проведение реакций переестерификации позволило изучить возможность использования соединений (IIIв,г и Vг,д), при получении компонентов клеев. В качестве второго исходного продукта применялась 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензофуран-5-карбоновая кислота [тримеллитовый ангидрид (XX)].

Само ацилирование проходило легко и сопровождалось хорошей растворимостью реагентов, особенно, в случае использования бутанола или диметилсульфоксида (таблицы 5 и 6).

Оптимальные соотношения ангидрид - карбаминосилан составляли - 1 : 1 в случае γ-аминопропилтриэтоксисилана и 2 : 1 в случае N-[(2-аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин (и продуктов их переестерификации).

Состав и строение этих соединений были доказаны с использованием литературных данных, ИК- и ¹HЯМР-спектров, а также результатов элементного анализа.

Таблица 5 - Ацилирование карбаминосиланов (III) (мольное соотношение карбаминосилан – тримеллитовый ангидрид 1:1, $T_{\text{куба}}=55-60^{\circ}\text{C}$, время реакции 4 ч)

Карбаминосилан	Используемый растворитель, % (масс.) от суммарной массы исходных реагентов*
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ **	-
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Бутанол, 30
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 50
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 60
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Бутанол, 30
$(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ***	Бутанол, 60
$(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Бутанол, 30
$(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 60

ПРИМЕЧАНИЕ:

* - полного растворения ангидрида достичь не удалось

** - увеличение количества растворителя не привело к существенным изменениям

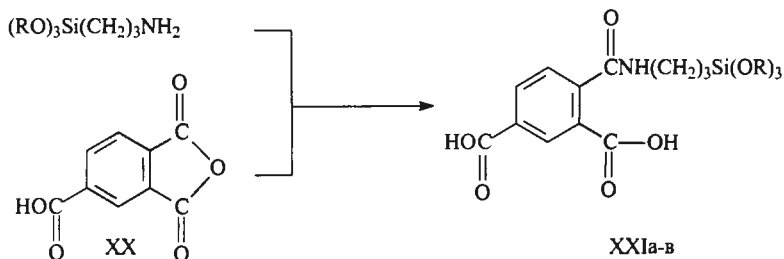
*** - помимо указанных растворителей использовались также CCl_4 , MeOH , EtOH

Таблица 6 - Ацилирование карбаминосиланов (V) (мольное соотношение карбаминосилан - тримеллитовый ангидрид 1:2, $T_{\text{куба}}=55-60^{\circ}\text{C}$, время реакции 5 ч)

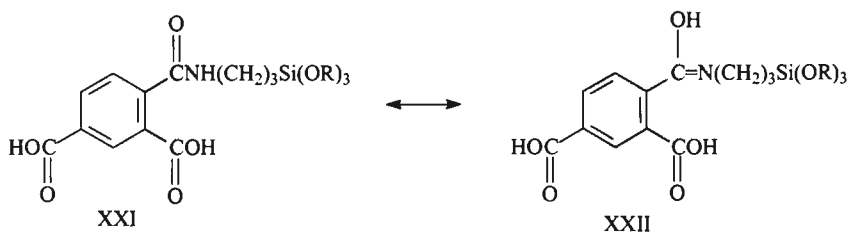
Карбаминосилан	Используемый растворитель, % (масс.) от суммарной массы исходных реагентов
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 74
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Бутанол, 50
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Бутанол, 50
$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 52
$(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Бутанол, 30
$(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Диметилсульфоксид, 50

Анализ литературных данных и полученных результатов позволил нам сделать следующее предположение о схеме протекания процесса.

На первой стадии, по-видимому, образуется кремнийсодержащая амидокислота (XXI).

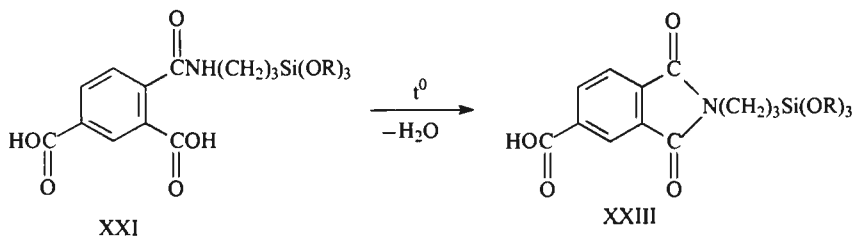


Миграция атома водорода от азота к атому кислорода в получаемой амидокислоте, может приводить к амидо-изоамидной таутомерии.



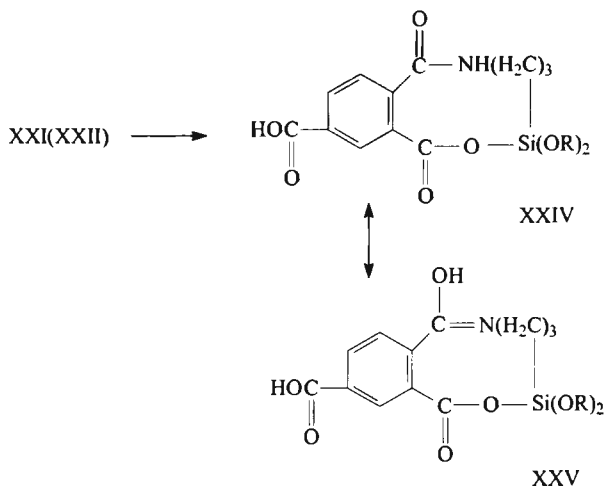
Изоамидная форма кремнийсодержащей карбоновой кислоты служит, пожалуй, одним из возможных вариантов, позволяющих объяснить образование воды, без которой дальнейшие превращения становятся просто не возможными.

Вторым направлением, по которому в реакционной массе может появляться вода является внутримолекулярная конденсация амидной группировки с карбоксильной.

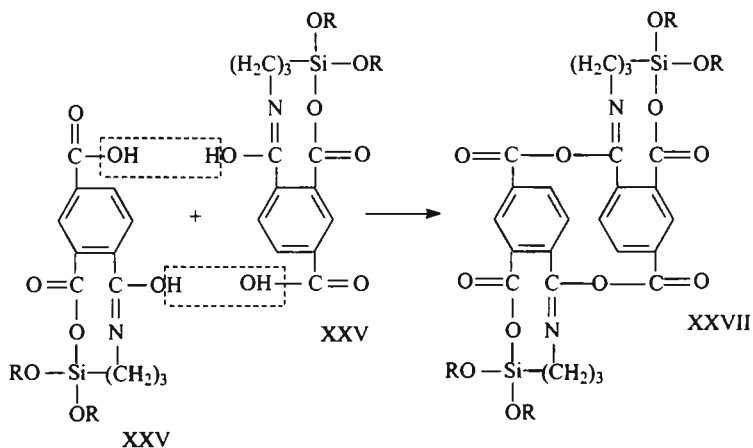
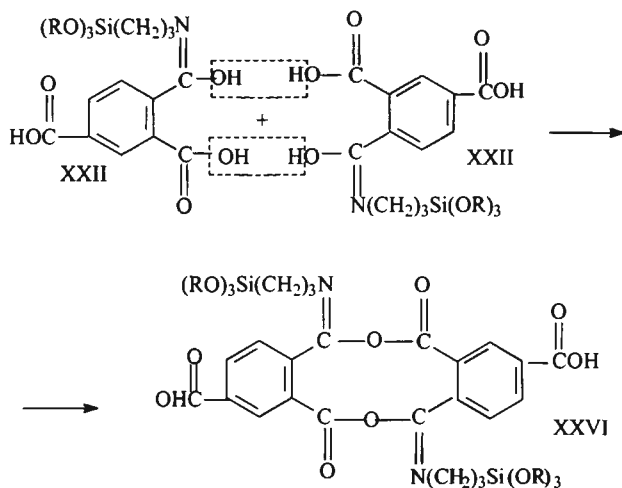


Далее, по-видимому, процесс может протекать в нескольких направлениях.

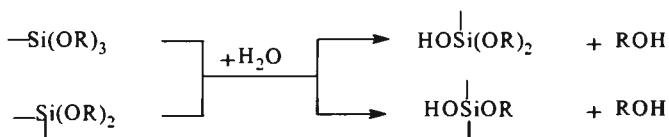
Поскольку в молекулах (XXI) и (XXII) одновременно присутствуют алкоксильные и карбоксильные группы, то это способствует легкому образованию силалактонов (XXIV) и (XXV).

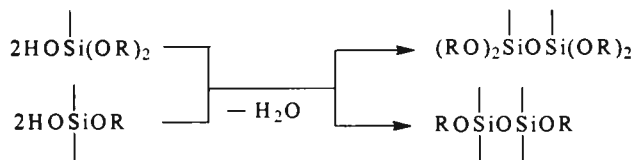


Наличие гидроксильной и карбоксильной групп в иминоформах (XXII и XXV) делает возможным протекание межмолекулярной (или внутримолекулярной) конденсации с выделением воды.

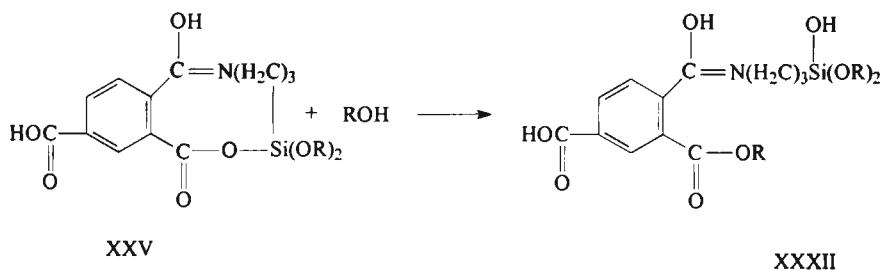


Появление же в реакционной массе молекул воды, в свою очередь, может направлять процесс в сторону образования дисилоксановых звеньев через стадии гидролиза алкокси-, либо силалактонной группировок.

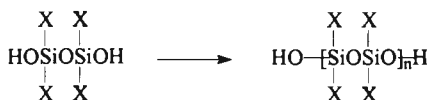




Дисилоксановые звенья также легко могут образовываться и в результате взаимодействия 1-силалактонов, с выделяющимся в процессе реакции спиртом.



Силанолы, в свою очередь, в результате дальнейшей поликонденсации, будут превращаться в полимерные продукты вида:



где X - остатки от иминоформ

Аналогичные рассуждения можно привести и для N-[(2-аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин и продуктов его перэтерификации.

Протекание данных процессов и особенно образование силоксановых связей и служит на наш взгляд основой при получении компонентов клеев.

ВЫВОДЫ

1. Изучены превращения карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений в реакциях силилирования, переаминирования, десилилирования, перезэтерификации и при взаимодействии с гетерокумеленами, что позволило разработать методы синтеза линейных и гетероциклических соединений, содержащих аminosилильную-, карбаматную-, мочевиновую- и семикарбазидную группировки.
2. Установлено, что взаимодействие 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин с гексаметилдисулазаном, триметилсилиловым эфиром диэтилкарбаминовой кислоты и триметилсилилизотиоцианатом протекает через стадии внутри- или межмолекулярного десилилирования, а сам характер этого процесса определяется типом функциональной группы, находящейся при атоме азота: наличие карбаматной группы приводит к внутримолекулярному десилилированию, а амидо-изоамидной – к межмолекулярному десилилированию.
3. Обнаружено, что для N-[3-триэтоксисилил)пропил]-N'-(триметилсилил)- и N-(2-{[3-(триметоксисилил)пропил]амино}этил)-N'-(триметилсилил)мочевин существует *амидо-изоамидная* таутомерия с участием триметилсилильной группы.
4. Установлено, что кремнийпроизводные семикарбазидов, полученные на основе гидразина и 1-метил-1[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина обладают высокой силилирующей активностью.
5. Установлено, что продукты перезэтерификации N-[(2-аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин метил- и этилцеллозольвами можно использовать при получении компонентов клеев. Предложена схема протекания процесса получения компонентов клеев на основе синтезированных карбофункциональных азотсодержащих кремнийорганических соединений и 1,3-диоксо-1,3-дигидро-2-бензо-фуран-5-карбоновой кислоты через образование кремнийсодержащая амидокислоты, для которой характерна *амидо-изоамидная* таутомерия.
6. Методами компьютерной химии установлено, что реакция переаминирования триметилсилилового эфира диэтилкарбаминовой кислоты N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амином протекает по концевому (первичному) атому азота.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Лега А.В., Коробова Е.А., Кирилин А.Д. Использование кремнийазотсодержащих органических соединений в синтезе гетероциклических соединений // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности»: Тез. докл.- Санкт-Петербург, 2006.- С. 388.
2. Лега А.В., Коробова Е.А., Кирилин А.Д. Синтез азотсодержащих гетероциклических продуктов // Международная научная конференция «Химия, технология и биотехнология на рубеже тысячелетий»: Тез. докл.- Томск, 2006.- С. 260.
3. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А., Лахтин В.Г., Шелудяков В.Д. Использование производных гидразина в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // Журнал Общей Химии, 2007, Т. 77, Вып. 11, С. 1866-1870.
4. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Использование реакции переаминирования в синтезе гетероциклических продуктов// Международная научно-техническая конференция «Наука и образование-2007»: Тез. докл.- Мурманск, 2007.- С. 413.
5. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений с использованием 1-метил-1-[2-(1-метилгидразино)этил]гидразина // II Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии»: Тез. докл.- Москва, 2007.- С. 17.
6. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Карбофункциональные азотсодержащие кремнийорганические соединения // II Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии»: Тез. докл.- Москва, 2007.- С. 22.
7. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Синтез γ -(трифторпропил)метидиметоксисилана – исходного сырья при получении кремнийорганических гидрофобизаторов // Международная научно-техническая конференция «Наука и образование-2008»: Тез. докл.- Мурманск, 2008.- С. 279.
8. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Поиск путей утилизации жидкого ракетного топлива // V Международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов»: Тез. докл.- Харьков, 2008.- С. 32.
9. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Алкоксисиланы-синтез и применение. I. Синтез алкоксисиланов // Вестник МИТХТ, 2008, Т. 3, Вып. 1, С. 50 – 58.
10. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Алкоксисиланы-синтез и применение. II. «Прямой синтез», свойства и области прикладного использования // Вестник МИТХТ, 2008, Т. 3, Вып. 4, С. 3 – 16.

11. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Разработка основ технологии получения алкоксисиланов // XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии-2008»: Тез. докл.-Волгоград, 2008.- С. 21.
12. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Карбофункциональные кремнийазотсодержащие органические соединения – исходное сырье в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // Вестник МИТХТ, 2009, Т. 4, Вып. 3, С. 64 – 69.
13. Кирилин А.Д., Гаврилова А.В., Белова Л.О., Коробова Е.А. Использование 3-аминопропилтриэтоксисилана и N-[2-(аминоэтил)-N-3-(триметоксисилил)пропил]амин в синтезе линейных и гетероциклических продуктов // Ж. Общ. Химии, 2009, Т. 79, Вып. 10, С. 1642 – 1646.
14. Кирилин А.Д., Белова Л.О., Коробова Е.А. Использование 3-(3-этоксисилил)-1-пропиламина в синтезе кремнийсодержащих гетероциклов // Ж. Общ. Химии, 2009, Т. 79, Вып. 11, С. 1933 – 1934.

Коробова Екатерина Алексеевна
Синтез и превращения карбофункциональных
азотсодержащих кремнийорганических соединений
Подписано в печать 3.02.2011
Тираж 100 экз.
Адрес: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, стр. 6